

Regiospezifische Insertion von Phenylacetylen in die Zr – P-Bindung von $\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{Cl})$ und Folgereaktionen des Insertionsprodukts $(Z)\text{-Cp}_2\text{Zr}\{\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{H})\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{Cl})$

Evamarie Hey-Hawkins* und Frank Lindenberg

Institut für Anorganische Chemie der Universität,
Engesserstraße, W-7500 Karlsruhe 1

Eingegangen am 11. März 1992

Key Words: Alkyne insertion / Ethenyl ligands, 2-(silylphosphanyl)- / Zirconocenes / Zirconium complexes / Phosphido ligands

Regiospecific Insertion of Phenylacetylene into the Zr – P bond of $\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{Cl})$ and Derivatives of the Insertion Product $(Z)\text{-Cp}_2\text{Zr}\{\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{H})\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{Cl})$

The reaction of $\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{Cl})$ (**1**) with phenylacetylene in boiling toluene yields regiospecifically the insertion product $(Z)\text{-Cp}_2\text{Zr}\{\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{H})\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{Cl})$ (**2**) which reacts with MeLi or $n\text{BuLi}$ by forming the corresponding alkyl-substituted zirconocene derivatives $(Z)\text{-Cp}_2\text{Zr}\{\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{H})\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{R})$ [$\text{R} = \text{Me}$ (**3**), $n\text{Bu}$ (**4**)].

The attempt to prepare the $\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{H})\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ ligand directly from $\text{Li}(\text{THF})_2\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ and phenylacetylene yields $\text{HP}(\text{SiMe}_3)_2$ and $\text{LiC}\equiv\text{CPh}$. An X-ray structure determination of **2** and **3** was carried out.

P-funktionelle (Phosphido)zirconocen-Komplexe vom Typ $\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Me}, \text{P}(\text{SiMe}_3)_2$)^[1] weisen neben einer potentiell reaktiven P – Si-Bindung eine reaktive Zr – P-Bindung auf. So können durch Insertion von polaren Mehrfachbindungssystemen (CS_2 , Diazoalkane)^[2,3] oder P_4 ^[4] neuartige *P*-funktionelle Liganden in der Koordinationssphäre des Zirconium-Atoms aufgebaut werden, die ausgehend von dem Lithium-Reagenz $\text{Li}(\text{THF})_2\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ ^[5] nicht zugänglich sind^[6,7].

Wir berichten nun über die Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{Cl})$ (**1**) mit Phenylacetylenen.

Synthese und spektroskopische Untersuchung von **2** – **4**

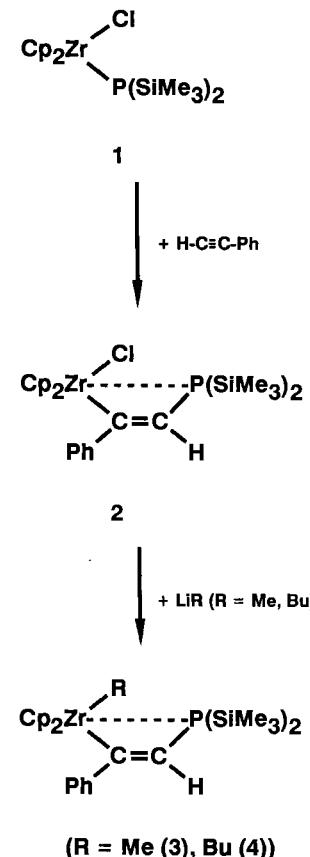
Der (Phosphido)zirconocen-Komplex **1** setzt sich bei erhöhter Temperatur mit Phenylacetylenen unter regiospezifischer Insertion des Alkins in die Zr – P-Bindung zu $(Z)\text{-Cp}_2\text{Zr}\{\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{H})\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{Cl})$ (**2**) um (Schema 1). Auch ein Überschuß an Alkin führt nicht zu einer zwei- oder mehrfachen Insertion, wie sie bei der Reaktion von Cp_2ZrMe_2 mit $[\text{PhMe}_2\text{NH}][\text{B}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_4]$ und überschüssigem 2-Butin beobachtet wurde^[8].

Im Gegensatz zu **1** weist **2** eine reaktive Zr – Cl-Bindung auf, so daß Umsetzungen mit Alkyllithium-Verbindungen unter Eliminierung von LiCl zur Bildung der Alkyl-substituierten Derivate $(Z)\text{-Cp}_2\text{Zr}\{\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{H})\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{R})$ [$\text{R} = \text{Me}$ (**3**), $n\text{Bu}$ (**4**)] führen, wobei **2** glatt mit MeLi reagiert. Nicht ganz einheitlich verläuft die Umsetzung von **2** mit $n\text{BuLi}$; neben dem Butyl-Derivat **4** wird in geringen Mengen (ca. 5%) ein weiteres, noch nicht charakterisiertes Reaktionsprodukt erhalten.

Der in **2** – **4** vorliegende *P*-funktionelle Phosphanylalkenyl-Ligand ist ebenfalls nicht durch die Reaktion von Li

$(\text{THF})_2\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ ^[5] mit Phenylacetylen zugänglich, da $\text{HP}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{LiC}\equiv\text{CPh}$ gebildet werden.

Schema 1



Die Komplexe **2**–**4** weisen sehr ähnliche Infrarotspektren auf. Die $C=C$ -Valenzschwingung wird bei $\tilde{\nu} = 1585 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Auch die chemische Verschiebung des P-Signals der $P(SiMe_3)_2$ -Gruppe ändert sich nur geringfügig bei Substitution des Chloro- durch den Alkyl-Liganden (**2**: $\delta = -179.5$; **3**: $\delta = -179.3$; **4**: $\delta = -176.6$), so daß auf das Vorliegen strukturell verwandter Verbindungen geschlossen werden kann. Auffällig ist, daß für **3** ein Dublett für die Methyl-Protonen beobachtet wird ($J_{P,H} = 13.7 \text{ Hz}$), was entweder auf eine „through-space“-Kopplung des Phosphido-Liganden mit der Methyl-Gruppe oder auf eine Zr–P-Wechselwirkung schließen läßt. Für das Proton des insertierten Alkins wird für **2**–**4** ein Dublett bei tiefem Feld ($\delta = 6.55$ – 6.64) mit einer Kopplungskonstanten von $J = 8$ – 12 Hz beobachtet. Deren Größe liegt in dem Bereich, den man für die Kopplung eines zur Phosphido-Gruppe vicinalen H-Atoms erwarten würde^[9].

Zahlreiche Beispiele für die Insertion von Alkinen in die Zr–H-Bindung von Zirconocen-Komplexen sind bekannt (Hydrozirconierung)^[10]. Bei diesen Reaktionen wird eine regiospezifische *cis*-1,2-Insertion beobachtet, bei der das Zr-Atom am niedriger substituierten C-Atom der C–C-Dreifachbindung angreift (Anti-Markownikow-Addition). Hingegen wird bei der Umsetzung von (Bisamido)zirconocen-Komplexen mit substituierten Alkenen oder Alkinen entweder keine Reaktion beobachtet, oder es findet eine Substitutionsreaktion statt, bei der Zirconocenacylide unter Eliminierung von Amin gebildet werden^[11].

Umsetzungen von (Phosphido)übergangsmetall-Komplexen mit Alkinen wurden hingegen bisher wenig untersucht. Ein Beispiel ist die Reaktion von $CpMo(CO)_3PPh_2$ mit elektronenarmen Alkinen $R^1C \equiv CR^2$ ($R^1 = R^2 = CO_2Me$; $R^1 = H, R^2 = CO_2Me$), die in einer Ringschlußreaktion, an der die Phosphido-Gruppe, das Alkin und ein CO-Ligand beteiligt sind, die Metallacyclen $CpMo(CO)_2\{Ph_2PC(R^1) = C(R^2)CO\}$ liefert^[12]. Der für die Bildung dieser Komplexe vorgeschlagene Mechanismus basiert auf einem nucleophilen Angriff der Phosphido-Gruppe auf das Alkin, gefolgt von einem nucleophilen Angriff des Alkins auf die CO-Gruppe unter Bildung eines metallacyclischen Fünfrings. Der erste Schritt dieser Reaktion scheint auch für die Insertion von Phenylacetylen in die Zr–P-Bindung von **1** plausibel. Dabei sollte dem nucleophilen Angriff der Phosphido-Gruppe ein nucleophiler Angriff des Alkins auf das elektrophile Zirconium-Atom folgen.

Molekülstrukturen von **2** und **3**

Da aufgrund der spektroskopischen Daten keine exakte Aussage zur Konfiguration der C–C-Doppelbindung des insertierten Phenylacetylen möglich ist, wurden an Einkristallen von **2** und **3** Röntgenstrukturanalysen ausgeführt. **2** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier, **3** triklin ($P\bar{1}$) mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Da zwischen den unabhängigen Molekülen von **2** und **3** keine intermolekularen Wechselwirkungen auftreten und die strukturellen Unterschiede der vier bzw. zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit nur ge-

ring sind, bezieht sich die nachfolgende Diskussion nur auf jeweils eines der Moleküle (Molekül 1)^[13].

In beiden Verbindungen tritt im Festkörper nur die (Z)-Konfiguration mit geminaler Anordnung des $Cp_2Zr(Cl)$ -Fragments und dem Phenyl-Liganden bzw. der $P(SiMe_3)_2$ -Gruppe und dem H-Atom auf (Abb. 1). Das Zr-Atom ist verzerrt tetraedrisch von den beiden Cp-Liganden, dem Kohlenstoff-Atom C11 des Phosphanylalkenyl-Liganden und einem Chloro- bzw. Methyl-Liganden umgeben [$Ze1-Zr1-Ze2 126.4(2)^\circ$ (**2**), $128.3(1)^\circ$ (**3**); $Ze =$ geometrischer Mittelpunkt eines Cp-Liganden]. Die Atome Zr1, C11, C12 und P1 sind angenähert coplanar [Torsionswinkel 6° (**2**), 8° (**3**)]. Aufgrund des relativ kurzen $Zr1-P1$ -Abstandes [$2.855(4) \text{ \AA}$ (**2**), $2.915(3) \text{ \AA}$ (**3**)] kann auf eine bindende Wechselwirkung zwischen Zr und P geschlossen werden, wodurch ein Metallacyclobuten-Ring gebildet wird. Die Zr–P-Wechselwirkung führt zu einer Verkleinerung der Bindungswinkel $Zr1-C11-C12$ und $C11-C12-P1$ [$110.6(4)$ und $110.8(5)^\circ$ (**2**), $110.9(2)$ und $111.0(2)^\circ$ (**3**) statt 120° für sp^2 -hybridisierte C-Atome] sowie zu einer Aufweitung des $Cl1-Zr1-C11$ bzw. $C25-Zr1-C11$ -Bindungswinkels auf $131.6(2)$ bzw. $131.4(3)^\circ$ verglichen mit Werten

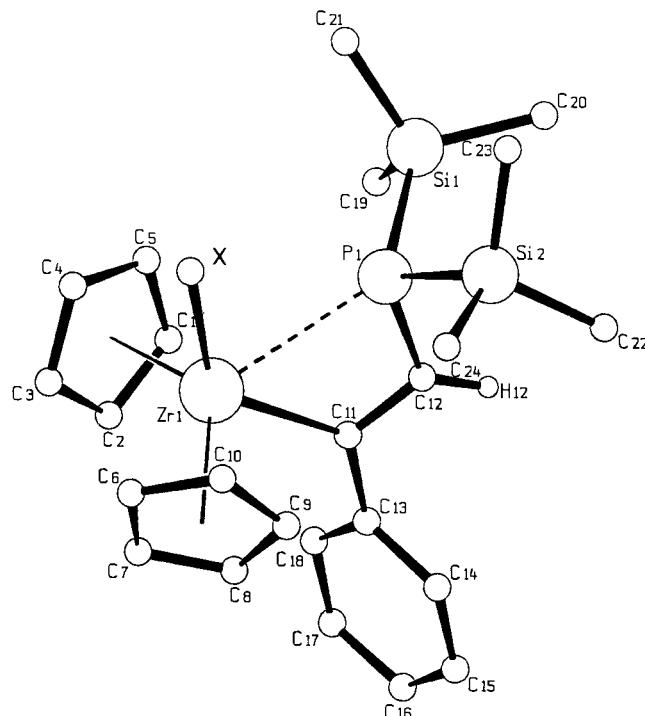


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** und **3** (ohne H-Atome, Angaben nur für jeweils ein Molekül (Molekül 1)^[13] der asymmetrischen Einheit); ausgewählte Bindungsabstände [\AA] und -winkel [$^\circ$]: X = Cl: $Zr1-Cl1 2.578(4)$, $Zr1-P1 2.855(4)$, $Zr1-C11 2.377(7)$, $P1-Si1 2.263(4)$, $P1-Si2 2.275(4)$, $P1-C12 1.814(6)$, $C11-C12 1.319(8)$; $Cl1-Zr1-P1 74.7(1)$, $Cl1-Zr1-C11 131.6(2)$, $Si1-P1-Si2 108.6(1)$, $Si1-P1-C12 105.7(2)$, $Si2-P1-C12 103.9(2)$, $Zr1-C11-C12 110.6(4)$, $Zr1-C11-C13 132.5(4)$, $C12-C11-C13 116.4(6)$, $P1-C12-C11 110.8(5)$; X = Me (C25): $Zr1-C25 2.366(4)$, $Zr1-P1 2.915(3)$, $Zr1-C11 2.397(4)$, $P1-Si1 2.277(2)$, $P1-Si2 2.278(2)$, $P1-C12 1.817(4)$, $C11-C12 1.343(5)$; $C25-Zr1-P1 73.8(1)$, $C25-Zr1-C11 131.4(1)$, $Si1-P1-Si2 107.82(9)$, $Si1-P1-C12 102.4(1)$, $Si2-P1-C12 105.3(1)$, $Zr1-C11-C12 110.9(2)$, $Zr1-C11-C13 130.9(2)$, $C12-C11-C13 117.5(3)$, $P1-C12-C11 111.0(2)$

von ca. 100° für tetrakoordinierte Zirconocen-Derivate^[14]. Wechselwirkung des P-Atoms eines Phosphanylmethanid-Liganden mit dem koordinativ ungesättigten Cp_2ZrCl -Fragment wird auch in $Cp_2Zr(Cl)\{C(SiMe_3)_2PM_2\}$ beobachtet [Zr—P 2.606(1) Å]^[15].

Offenbar ist in **2** und **3** eine weitere Annäherung des P-Atoms an das Zirconocen-Fragment aus geometrischen Gründen nicht möglich, so daß ein verglichen mit $Cp_2Zr(Cl)\{C(SiMe_3)_2PM_2\}$ längerer Zr—P-Abstand resultiert.

Im Vergleich zu $Cp_2Zr\{P(SiMe_3)_2\}(Cl)$ (**1**) findet eine geringfügige Aufweitung des Si1—P1—Si2-Bindungswinkels statt [106.9(2)° in **1**, 108.6(1)° in **2**, 107.82(9)° in **3**]. Auch die Bindungswinkel C12—P—Si [C12—P1—Si1 105.7(2), C12—P1—Si2 103.9(2) (**2**); C12—P1—Si1 102.4(1), C12—P1—Si2 105.3(1)° (**3**)] weisen darauf hin, daß das P-Atom eher pyramidale als planare Geometrie aufweist [vgl. Zr—P—Si in **1**; 116.5(3), 121.0(3)°^[3]].

Der Zr1—C25-Bindungsabstand beträgt 2.366(4) Å und liegt damit im gleichen Bereich wie der Zr1—C11-Bindungsabstand von **2** und **3** [2.377(7) und 2.397(4) Å] bzw. der Zr—Me-Bindungsabstand von $Cp_2Zr\{P(SiMe_3)_2\}(Me)$ [2.35(6) Å]^[3].

Diskussion

Durch die Insertion von Phenylacetylen in die Zr—P-Bindung von **1** kann ein weiterer neuartiger P-funktioneller Ligand in der Koordinationssphäre des Zr-Atoms aufgebaut werden, der auf direktem Wege nicht zugänglich ist. Die Zr—Cl-Bindung von **2** erweist sich als reaktionsfreudig, so daß durch die Reaktion mit Lithium-Reagenzien unterschiedlich substituierte Derivate zugänglich sind. Jedoch beobachten wir keine Reaktion von **1** mit Styrol oder Tolan. Möglicherweise muß eine polare C—R-Bindung vorliegen, an der primär ein Angriff der Phosphido-Gruppe erfolgen kann. Weitere Untersuchungen zur Insertion polarer Alkene und Alkine, die zur Klärung des Reaktionsmechanismus beitragen sollen, sind in Arbeit.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und Herrn Prof. Dr. D. Fenske, Universität Karlsruhe, für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Dr. H. Goesmann, Karlsruhe, danken wir für die Messung der Beugungsintensitäten.

Experimenteller Teil

Alle Handhabungen wurden unter gereinigtem und getrocknetem Stickstoff ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch getrocknet und unter Stickstoff frisch destilliert. $Cp_2Zr\{P(SiMe_3)_2\}(Cl)$ ^[1] wurde nach Literaturvorschrift dargestellt, Phenylacetylen ist ein handelsübliches Produkt (Fluka) und wurde vor Gebrauch durch Kieselgur filtriert. — IR: Perkin-Elmer-Gerät 883; Nujol-Verreibungen zwischen CsI-Platten; 200—4000 cm^{-1} . — NMR: Bruker AC 250 (250.1 MHz, ^1H , Standard internes Lösungsmittel; 101.25 MHz, ^{31}P , Standard externe 85proz. H_3PO_4). — MS: Varian MAT 711; EI, 70eV, Quellentemperatur 180°C. — Elementaranalysen: Institut für Anorganische Chemie, Universität Karlsruhe.

{2-[Bis(trimethylsilyl)phosphanyl]-1-phenylethenyl}chlorobis(η^5 -2,4-cyclopentadien-1-yl)zirconium (**2**): Zu einer Lösung von 1.70 g (3.90 mmol) **1** in 25 ml Toluol werden mit einer Pipette 0.43 ml (0.40 g, 3.90 mmol) Phenylacetylen gegeben. Die Lösung wird 1 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Farbe von Rotviolett nach Orange ändert. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird die Hälfte des Lösungsmittels abkondensiert und die konzentrierte Lösung auf —30°C abgekühlt. Hierbei fällt **2** in Form von orangefarbenen Kristallen an; Ausb. 1.32 g (63%); Schmp. 172—174°C [ab 135°C Zers. (bräunlich)]. — IR: $\tilde{\nu}$ = 3084 cm^{-1} m (CH, Cp, Ph); 1586 w (C=C); 1566 w; 1507 w; 1246 s (CH₃); 1189 m; 1154 m; 1125 m; 1067 s, 1015 m (CH, Cp); 925 m; 850 s, br., 820 s, br., 796 s, br., 746 s, br., (CH, Cp, Ph; CH₃); 701 s, br. (SiC₃); 623 s, br. (SiC₃); 539 s; 493 s; 462 s; 415 m; 365 Sch.; 335 s (ZrCl); 311 m. — $^1\text{H-NMR}$ ([D₆]Benzol): δ = 0.36 (d, $^3J_{\text{P},\text{H}}$ = 4.5 Hz, 18H, SiMe₃), 6.03 (s, 10H, Cp), 6.55 (d, $^2J_{\text{P},\text{H}}$ = 12 Hz, 1H, C=CH), 7.2—7.3 (m, 5H, Ph). — $^{31}\text{P-NMR}$ ([D₆]Benzol): δ = —179.5 (s).

C₂₄H₃₄ClPSi₂Zr (536.4) Ber. Cl 6.61 P 5.77 Zr 17.01
Gef. Cl 6.70 P 5.78 Zr 17.11

{2-[Bis(trimethylsilyl)phosphanyl]-1-phenylethenyl}bis(η^5 -2,4-cyclopentadien-1-yl)methylzirconium (**3**): Zu einer Lösung von 2.26 g (4.20 mmol) **2** in 100 ml Toluol werden unter Rühren bei —18°C 3.00 ml einer 1.54 M Lösung von MeLi in Ether (4.60 mmol) gegeben. Man läßt innerhalb von 3 h auf Raumtemp. erwärmen. Nach dem Abfiltrieren von LiCl wird die Mutterlauge auf halbes Volumen eingeeengt. Abkühlen auf —30°C liefert farblose Kristalle von **3**; Ausb. 1.69 g (78%), Schmp. 151°C (rot) [ab 130°C Zers. (bräunlich)]. — IR: $\tilde{\nu}$ = 3069 cm^{-1} w, 3050 vw (CH, Cp, Ph); 1584 m (C=C); 1564 w; 1443 m; 1399 m; 1243 s (CH₃); 1186 m; 1172 w; 1151 w; 1123 w; 1067 m, 1016 s (CH, Cp); 959 w; 832 s, br., 813 s, br., 785 s, br., 741 s, br. (CH, Cp, Ph; CH₃); 699 s (SiC₃); 627 s (SiC₃); 534 m; 492 w; 461 m; 413 m; 368 w; 322 m. — $^1\text{H-NMR}$ ([D₆]Benzol): δ = 0.09 (d, $^3J_{\text{P},\text{H}}$ = 13.7 Hz, 3H, ZrMe), 0.27 (d, $^3J_{\text{P},\text{H}}$ = 4.3 Hz, 18H, SiMe₃), 5.81 (s, 10H, Cp), 6.64 (d, $^2J_{\text{P},\text{H}}$ = 9.6 Hz, 1H, C=CH), 7.0—7.2 (m, 5H, Ph). — $^{31}\text{P-NMR}$ ([D₆]Benzol): δ = —179.3 (s). — MS: m/z = 514 [M⁺], 499 [M⁺ — Me], 412 [M⁺ — PhC₂H], 397 [M⁺ — Me — PhC₂H], 325, 235 [Cp₂ZrMe⁺], 220 [Cp₂Zr⁺], 102 [PhC₂H⁺], 73 [SiMe₃⁺].

C₂₅H₃₇PSi₂Zr (515.9) Ber. P 6.00 Zr 17.68
Gef. P 6.00 Zr 17.78

{2-[Bis(trimethylsilyl)phosphanyl]-1-phenylethenyl}butylbis(η^5 -2,4-cyclopentadien-1-yl)zirconium (**4**): Zu einer orangefarbenen Lösung von 0.58 g (1.08 mmol) **2** in 20 ml THF werden bei —40°C 0.74 ml einer 1.46 M Lösung (1.08 mmol) von *n*BuLi in Hexan getropft. Man läßt die nun braune Lösung langsam auf Raumtemp. erwärmen. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der ölige braune Rückstand in 20 ml Toluol aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren von LiCl wird das Filtrat mit Pentan versetzt und auf —30°C abgekühlt. Man erhält **4** als braunes, sehr luftrandsensibles Pulver; Ausb. 0.22 g (37%), Schmp. 112°C (braun). — IR: $\tilde{\nu}$ = 3088 cm^{-1} w, 3067 w, 3017 w, 2949 m, 2920 m, 2879 m, 2806 m (CH, Cp, Ph, Bu); 1584 m (C=C); 1507 w; 1472 m; 1439 m; 1396 w; 1243 s (CH₃); 1187 w; 1067 m, 1017 s (CH, Cp); 959 m; 833 vs, 791 vs, 743 vs (CH, Cp, Ph; CH₃); 699 s (SiC₃); 625 m (SiC₃); 535 w; 489 vw; 458 w; 423 w; 368 w; 329 w. — $^1\text{H-NMR}$ ([D₆]Benzol): δ = 0.29 (d, $^3J_{\text{P},\text{H}}$ = 4.2 Hz, 18H, SiMe₃), 0.51 (br. m, Bu), 1.04 (br. t, Bu), 1.34 (br. m, Bu) (für Bu insgesamt 9H); 5.86 (s, 10H, Cp); 6.61 (d, $^2J_{\text{P},\text{H}}$ = 7.9 Hz, 1H, C=CH); 7.04—7.20 (m, 5H, Ph). — $^{31}\text{P-NMR}$ ([D₆]Benzol): δ = —176.6 (s), —153.4 (s, Verunreinigung) (Verhältnis 20:1; auch durch mehrfaches Umkristallisieren aus Toluol/Pentan kann kein analysenreines Produkt erhalten werden).

Reaktion von $Li(THF)_2P(SiMe_3)_2$ mit Phenylacetylen: Zu einer Lösung von 1.22 g (3.70 mmol) $Li(THF)_2P(SiMe_3)_2$ in 25 ml Toluol werden bei Raumtemp. unter Rühren 0.41 ml (3.70 mmol) Phenylacetylen getropft, wobei sich die Lösung orange färbt. Nach ca. 12 stdg. Rühren wird ausgefallenes LiC_2Ph abfiltriert und mit 5 ml Toluol gewaschen; Ausb. 0.26 g (65%). — IR: $\tilde{\nu} = 2032 \text{ cm}^{-1}$ ($C=C$) [Lit.^[16] 2036 cm^{-1}]. — $^{13}\text{C-NMR}$ (25°C, $[\text{D}_6]\text{THF}$); $\delta = 129.9, 126.4, 123.5$ [Lit.^[17] δ ([$^{13}\text{C}, ^6\text{Li}$] [PhC=Cl]_4 (tmada) (tmada = N,N,N',N' -tetramethylethylenediamin); -95°C , THF] = 140, 131, 128]. — In der Mutterlauge kann $HP(SiMe_3)_2$ nachgewiesen werden. — $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ als Standard, 25°C): $\delta = -236.3$ (d, $^1J_{\text{P},\text{H}} = 194.4$ Hz) [Lit.^[18] $\delta = -237.4$ (d, $^1J_{\text{P},\text{H}} = 186$ Hz)].

Röntgenstrukturanalyse von $2^{[13]}$: Summenformel: $C_{24}\text{H}_{34}\text{ClPSi}_2\text{Zr}$; Molmasse: 536.36 g/mol; Diffraktometer: STOE-STADI IV (Mo- K_α -Strahlung); Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe: $P2_1/n$; $Z = 16$, $a = 17.48(2)$, $b = 29.56(2)$, $c = 21.52(3)$ Å; $\beta = 108.4(1)^\circ$; $V = 10556.2$ Å 3 ; $d_{\text{ber.}} = 1.350$ g/cm 3 ; $\mu(\text{Mo-}K_\alpha) = 6.01$ cm $^{-1}$; $T = 209$ K; Meßbereich $3^\circ \leq 2\Theta \leq 48^\circ$; gemessene Reflexe: 16188; unabhängige Reflexe: 13347; unabhängige Reflexe mit $I \geq 3\sigma$ (I): 10396; empirische Absorptionskorrektur; Anzahl der Parameter: 1052; $R = 0.053$; $R_w = 0.042$; Restelektronendichte: $+0.85/-0.65$.

Röntgenstrukturanalyse von $3^{[13]}$: Summenformel: $C_{25}\text{H}_{37}\text{PSi}_2\text{Zr}$; Molmasse: 515.94 g/mol; Diffraktometer: STOE-STADI IV (Mo- K_α -Strahlung); Kristallsystem: triklin; Raumgruppe: $P\bar{1}$; $Z = 4$; $a = 10.623(8)$, $b = 14.33(1)$, $c = 17.51(2)$ Å; $\alpha = 87.10(7)$, $\beta =$

Tab. 1. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren [Å 2] für 2

Atom	x/a	y/b	z/c	Ueq/Uiso
Zr1	0.29064(3)	0.24768(2)	0.42408(3)	0.0339(2)
Cl1	0.3975(1)	0.23255(7)	0.53587(8)	0.0625(7)
P1	0.2048(1)	0.24988(5)	0.51703(7)	0.0348(5)
Si1	0.1999(1)	0.18761(6)	0.5769(1)	0.0446(7)
Si2	0.1712(1)	0.31121(6)	0.5668(1)	0.0380(6)
C1	0.3764(4)	0.3186(2)	0.4486(4)	0.067(3)
C2	0.3683(4)	0.3060(2)	0.3846(4)	0.061(3)
C3	0.2869(4)	0.3109(2)	0.3461(3)	0.056(3)
C4	0.2471(4)	0.3276(2)	0.3885(3)	0.049(3)
C5	0.3008(4)	0.3312(2)	0.4506(3)	0.052(3)
C6	0.3285(5)	0.2094(2)	0.3325(3)	0.057(3)
C7	0.3784(4)	0.1921(2)	0.3912(4)	0.056(3)
C8	0.3310(5)	0.1658(2)	0.4190(3)	0.059(3)
C9	0.2527(4)	0.1684(2)	0.3780(4)	0.052(3)
C10	0.2512(4)	0.1963(2)	0.3248(3)	0.057(3)
C11	0.1475(3)	0.2457(2)	0.3904(3)	0.033(2)
C12	0.1216(3)	0.2443(2)	0.4416(3)	0.038(2)
C13	0.0848(3)	0.2404(2)	0.3245(3)	0.036(2)
C14	0.0766(4)	0.2708(2)	0.2732(3)	0.049(3)
C15	0.0168(4)	0.2651(2)	0.2137(3)	0.058(3)
C16	-0.0358(4)	0.2296(2)	0.2025(3)	0.053(3)
C17	-0.0291(4)	0.1990(2)	0.2522(3)	0.057(3)
C18	0.0314(4)	0.2042(2)	0.3117(3)	0.047(3)
C19	0.2427(5)	0.1388(2)	0.5470(3)	0.092(4)
C20	0.2585(5)	0.1977(2)	0.6639(3)	0.087(4)
C21	0.0917(4)	0.1747(2)	0.5644(3)	0.077(3)
C22	0.2657(4)	0.3348(2)	0.6259(3)	0.059(3)
C23	0.0975(4)	0.2977(2)	0.6112(3)	0.055(3)
C24	0.1222(4)	0.3526(2)	0.5002(3)	0.052(3)

84.27(7), $\gamma = 87.46(7)^\circ$; $V = 2646.9$ Å 3 ; $d_{\text{ber.}} = 1.294$ g/cm 3 ; $\mu(\text{Mo-}K_\alpha) = 5.04$ cm $^{-1}$; $T = 180$ K; Meßbereich: $3^\circ \leq 2\Theta \leq 48^\circ$; gemessene Reflexe: 7189; unabhängige Reflexe: 6052; unabhängige Reflexe mit $I \geq 3\sigma$ (I): 5609; empirische Absorptionskorrektur; Anzahl der Parameter: 533; $R = 0.026$; $R_w = 0.022$; Restelektronendichte: $+0.31/-0.32$.

Bei beiden Strukturen erfolgte die Strukturlösung mit Patterson- und Direkten Methoden^[19], die Verfeinerung mit Differenz-Fourier-Synthesen^[19]. Alle Atome (außer H-Atomen) wurden anisotrop verfeinert. Die H-Atome wurden in berechneten Positionen mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert. Tab. 1 enthält die Atomparameter für 2 , Tab. 2 die Atomparameter für 3 .

Tab. 2. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren [Å 2] für 3

Atom	x/a	y/b	z/c	Ueq/Uiso
Zr1	0.83633(3)	0.44856(2)	0.32985(2)	0.0242(1)
P1	0.6672(1)	0.53641(6)	0.22369(5)	0.0270(3)
Si1	0.4558(1)	0.51457(6)	0.22588(5)	0.0298(3)
Si2	0.7347(1)	0.60214(7)	0.10634(5)	0.0347(3)
C1	0.6549(3)	0.4164(2)	0.4337(2)	0.032(1)
C2	0.7693(3)	0.3990(2)	0.4666(2)	0.035(1)
C3	0.8315(4)	0.3203(2)	0.4327(2)	0.041(1)
C4	0.7558(4)	0.2900(2)	0.3786(2)	0.039(1)
C5	0.6479(3)	0.3492(2)	0.3785(2)	0.036(1)
C6	1.0705(3)	0.4108(2)	0.3203(2)	0.040(1)
C7	1.0449(3)	0.4594(2)	0.3877(2)	0.037(1)
C8	1.0082(3)	0.5511(2)	0.3671(2)	0.041(1)
C9	1.0131(3)	0.5598(3)	0.2875(2)	0.047(2)
C10	1.0536(3)	0.4737(3)	0.2582(2)	0.049(2)
C11	0.7353(3)	0.5992(2)	0.3506(2)	0.024(1)
C12	0.6718(3)	0.6287(2)	0.2908(2)	0.028(1)
C13	0.7477(3)	0.6670(2)	0.4106(2)	0.025(1)
C14	0.7998(3)	0.7537(2)	0.3909(2)	0.033(1)
C15	0.8137(3)	0.8176(2)	0.4458(2)	0.042(1)
C16	0.7764(4)	0.7969(2)	0.5227(2)	0.043(1)
C17	0.7247(4)	0.7116(2)	0.5439(2)	0.041(1)
C18	0.7109(3)	0.6471(2)	0.4888(2)	0.034(1)
C19	0.3892(3)	0.5197(2)	0.3289(2)	0.042(1)
C20	0.3704(3)	0.6070(2)	0.1694(2)	0.048(1)
C21	0.4340(3)	0.3967(2)	0.1879(2)	0.044(1)
C22	0.6959(4)	0.7300(2)	0.1077(2)	0.060(2)
C23	0.6603(4)	0.5479(3)	0.0281(2)	0.066(2)
C24	0.9078(4)	0.5836(3)	0.0858(2)	0.071(2)
C25	0.8494(3)	0.3525(2)	0.2231(2)	0.039(1)

^[1] E. Hey-Hawkins, M. F. Lappert, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1991, 939–948.

^[2] E. Hey, M. F. Lappert, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1987, 421–422.

^[3] E. Hey, M. F. Lappert, J. L. Atwood, S. G. Bott, *Polyhedron* 1988, 7, 2083–2086.

^[4] E. Hey, M. F. Lappert, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1987, 597–598.

^[5] G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1976, 422, 104–114.

^[6] R. Appel, R. Moors, *Angew. Chem.* 1986, 98, 570–571; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986, 25, 567–568.

^[7] G. Fritz, J. Härrer, K. Stoll, T. Vaahs, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* 1983, 18, 65–68.

^[8] A. D. Horton, A. G. Orpen, *Organometallics* 1992, 11, 8–10.

^[9] W. G. Bentrude, W. N. Setzer in *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis* (Hrsg.: J. G. Verkade, L. D.

Quinn), VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1987, Kapitel 11, S. 365–382.

[10] D. J. Cardin, M. F. Lappert, C. L. Raston, P. I. Riley in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford, 1982, Bd. 3, S. 585–588.

[11] M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1981, Kapitel 11, S. 616.

[12] H. Adams, N. A. Bailey, A. N. Day, M. J. Morris, M. M. Harrison, *J. Organomet. Chem.* 1991, 407, 247–258.

[13] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56380, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[14] D. J. Cardin, M. F. Lappert, C. L. Raston, P. I. Riley in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford, 1982, Bd. 3, S. 568–615.

[15] H. H. Karsch, B. Deubelly, J. Hofmann, U. Pieper, G. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 3654–3656.

[16] R. Nast, J. Gremm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1963, 325, 62–66.

[17] R. Hässig, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 1983, 66, 2269–2273.

[18] E. Fluck, H. Bürger, U. Goetze, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem., Biochem., Biophys., Biol.* 1967, 22B, 912–915.

[19] G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determinations*, University of Cambridge, 1976; *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, 1986.

[119/92]